

19  Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

11 Veröffentlichungsnummer:

**0 017 866**  
A1

# EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 90101786.0

51 Int. Cl.<sup>2</sup>: C 07 C 53/02, C07 C 27/02

22 Anmeldetag: 03.04.80

30 Priorität: 11.04.79 DE 2914571

11 Anmelder: BASF Aktiengesellschaft,  
Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 29.10.80  
Patentblatt 80/22

72 Erfinder: Wolf, Dieter, Dr., Auf der Wert 11,  
D-6718 Gruenstadt 1 (DE)  
Erfinder: Schmidt, Rudolf, Dr., Paul-Klee-Strasse 1,  
D-6710 Frankenthal (DE)  
Erfinder: Block, Ulrich, Dr., Ungsteiner Strasse 14,  
D-6700 Ludwigshafen (DE)  
Erfinder: Schoenmakers, Hartmut, Dr., Breslauer  
Strasse 8, D-6900 Heidelberg (DE)  
Erfinder: Bott, Kaspar, Dr., Rieslingweg 4,  
D-6708 Wechenheim (DE)  
Erfinder: Kalbel, Gerd, Robert-Bosch-Strasse 4,  
D-6840 Lamberthelm (DE)

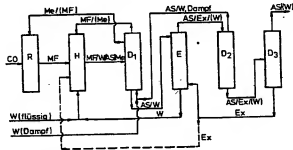
44 Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI LU  
NL SE

54 Verfahren zur Gewinnung von wasserfreier oder weitgehend wasserfreier Ameisensäure.

- 57 Gewinnung von wasserfreier oder weitgehend wasserfreier Ameisensäure durch Hydrolyse von Methylformiat, indem man
- Methylformiat in einem Hydrolysat (H) der Hydrolyse unterwirft,
  - dem erhaltenen Hydrolysegemisch das Methanol sowie das überschüssige Methylformiat in einer Destillationskolonne (D<sub>1</sub>) abdestilliert,
  - das aus Ameisensäure und Wasser bestehende Sumpfprodukt der Destillation (b) in einer Flüssig-flüssig-Extraktion (E) mit einem hauptsächlich die Ameisensäure aufnehmenden Extraktionsmittel extrahiert,
  - das hierbei erhaltene, aus Ameisensäure, dem Extraktionsmittel und einem Teil des Wassers bestehende Extraktphase einer Destillation in einer Destillationskolonne (D<sub>2</sub>) unterwirft,
  - das bei dieser Destillation erhaltene, aus der Gesamtmenge oder einer Teilmenge des in die Destillation eingegeführten Wassers und einem Teil der Ameisensäure bestehende Kopfprodukt dampfförmig in den unteren Teil der Destillationskolonne (D<sub>2</sub>) der Stufe (b) zurückführt,
  - das aus dem Extraktionsmittel, gegebenenfalls einer Teilmenge des Wassers und dem Großteil der Ameisensäure bestehende Sumpfprodukt der Destillation

stufe (d) destillativ in wasserfreie bzw. weitgehend wasserfreie Ameisensäure und das Extraktionsmittel in einer Destillationskolonne (D<sub>3</sub>) trennt und

9) das die Stufe (f) verlassende Extraktionsmittel in den Verfahrensgang zurückführt.



Me = Methanol  
MF = Methylformiat  
AS = Ameisensäure  
W = Wasser  
Ex = Extraktionsmittel  
( ) = geringere Mengen

EP 0 017 866 A1

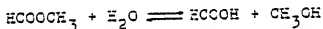
Verfahren zur Gewinnung von wasserfreier oder weit-  
gehend wasserfreier Ameisensäure

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren  
5 zur Gewinnung von wasserfreier oder weitgehend wasser-  
freier Ameisensäure aus wäßrigen Lösungen, wie sie bei  
der Hydrolyse von Methylformiat anfallen.

Aus "Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie",  
10 4. Auflage, Band 7, Seite 365, ist es bekannt, Ameisen-  
säure durch Acydolyse von Formamid mit Schwefelsäure  
herzustellen. Dieses im großtechnischen Maßstab ausge-  
übte Verfahren hat jedoch den Nachteil, daß man hierbei  
15 stöchiometrische Mengen an Ammoniumsulfat als Zwangs-  
anfall erhält.

Trotz dieses Nachteils hat die ebenfalls bekannte  
(Ullmann cit., Seite 366), auf den ersten Blick wesent-  
lich günstiger erscheinende Hydrolyse von Methylformiat.

20



bisher keinen Eingang in die Technik gefunden, und zwar  
hauptsächlich wegen der hohen Geschwindigkeit der Rück-  
25 veresterung, welche durch die katalytisch wirkende starke  
Ameisensäure bedingt wird. Dementsprechend ungünstig ist  
das Hydrolysegleichgewicht, in welchem alle vier Kompo-  
nenten in hohen Anteilen vorliegen.

30 Eine Gleichgewichtsverschiebung durch destillative Ent-  
fernung der gewünschten Verfahrensprodukte ist nicht  
möglich, weil das Methylformiat (Sdp. 52°C) wesentlich  
tiefer siedet als Methanol (Sdp. 65°C) und Ameisen-  
säure (Sdp. 101°C)

35

Mi./Bl

Auch die bisherigen Versuche, die Ameisensäure mit Hilfe eines Extraktionsmittels aus dem Gleichgewicht zu entfernen, konnten nicht befriedigen.

- 5 So ist es aus der DE-OS 27 44 313 bekannt, die Hydrolyse in Gegenwart einer organischen Base vorzunehmen, wobei sich ein Addukt aus der Ameisensäure und der Base bildet, von welchem sich die übrigen Reaktionspartner leicht abdestillieren lassen. Nachteilig hierbei ist jedoch nicht  
10 nur der insgesamt zu hohe Destillationsaufwand, sondern auch der Umstand, daß die Spaltung des Addukts relativ scharfe Destillationsbedingungen erfordert, bei denen die Ameisensäure und die Base sich bereits zu zersetzen beginnen. Infolgedessen ist es erforderlich, die Ameisensäure nochmals zu destillieren. Mit Hilfe dieses Ver-  
15 fahrens läßt sich reine Ameisensäure über Methylformiat somit nicht wirtschaftlich herstellen.

- Nach der Lehre der DE-OS 25 45 658 unterwirft man eine  
20 wäßrige Ameisensäure, wie man sie nach destillativer Abtrennung des Methylformiates und des Methanols aus dem Hydrolysegemisch erhält, einer Flüssig-flüssig-Extraktion mit N-Di-n-butylformamid oder ähnlichen Carbon-säureamiden. Für sich allein stellt dieses Verfahren je-  
25 doch keine Lösung des Problems der technisch-wirtschaftlichen Gewinnung von Ameisensäure dar.

- Nach dem Verfahren der älteren deutschen Patentanmeldung P 28 59 991 werden die Hydrolyse des Methylformiates und  
30 die Entwässerung der Ameisensäure in einer einzigen Reaktionskolonne vorgenommen.

- Die Energiebilanz aller bekannten Verfahren ist nicht zu-  
35 letzt auch deswegen unbefriedigend, weil das gesamte Wasser oder zumindest ein Großteil davon ständig unter

Verdampfung und Kondensation im Kreise geführt werden muß. Wegen der hohen Verdampfungswärme des Wassers wird hier also besonders viel Energie vernichtet.

- 5 Aus diesem Grunde war man stets bestrebt, den Wasseranteil möglichst gering zu halten, d.h. nicht wesentlich mehr als die stöchiometrisch für die Hydrolyse erforderliche Menge zu verwenden. Dies schloss die Möglichkeit aus, das Hydrolysegleichgewicht durch einen Wasserüberschuss zugunsten der Ameisensäure zu verbessern.
- 10

Der Erfindung lag daher die wirtschaftlichere Gewinnung wasserfreier oder weitgehend wasserfreier Ameisensäure aus den Hydrolysegemischen von Methylformiat als Aufgabe zugrunde.

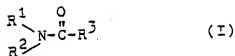
15

Es wurde gefunden, daß man wasserfreie oder weitgehend wasserfreie Ameisensäure durch Hydrolyse von Methylformiat erhält, wenn man

20

- a) Methylformiat der Hydrolyse unterwirft,
- b) vom erhaltenen Hydrolysegemisch das Methanol sowie das überschüssige Methylformiat abdestilliert,
- 25 c) das aus Ameisensäure und Wasser bestehende Sumpfprodukt der Destillation (b) in einer Flüssig-flüssig-Extraktion mit einem hauptsächlich die Ameisensäure aufnehmendem Extraktionsmittel extrahiert,
- 30 d) die hierbei erhaltene, aus Ameisensäure, dem Extraktionsmittel und einem Teil des Wassers bestehende Extraktphase einer Destillation unterwirft.
- 35

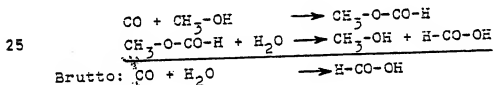
- 5 e) das bei dieser Destillation erhältliche, aus der Gesamtmenge oder einer Teilmenge des in die Destillation eingeführten Wassers und einem Teil der Ameisensäure bestehende Kopfprodukt dampfförmig in den unteren Teil der Destillationskolonne der Stufe (b) zurückführt,
- 10 f) das aus dem Extraktionsmittel, gegebenenfalls einer Teilmenge des Wassers und dem Großteil der Ameisensäure bestehende Sumpfprodukt der Destillationsstufe (d) destillativ in wasserfreie bzw. weitgehend wasserfreie Ameisensäure und das Extraktionsmittel auf-trennt und
- 15 g) das die Stufe (f) verlassende Extraktionsmittel in den Verfahrensgang zurückführt.
- Es wurde weiterhin gefunden, daß es bei diesem Verfahren besonders zweckmäßig ist,
- 20 h) die Destillationsschritte (b) und (d) in einer einzigen Kolonne vorzunehmen welche die Funktionen der Kolonnen dieser Schritte erfüllt und/oder
- 25 i) das für die Hydrolyse benötigte Wasser dampfförmig in den unteren Teil der Kolonne des Schrittes (b) einzubringen und/oder
- 30 k) Methylformiat und Wasser bei der Hydrolyse (a) im Mol-verhältnis 1:2 bis 1:10 einzusetzen und/oder
- l) als Extraktionsmittel ein Carbonsäureamid der allgemeinen Formel I



5 zu verwenden, in der die Reste  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  Alkyl-, Cyclo-  
alkyl-, Aryl- oder Aralkylgruppen oder gemeinsam eine  
1,4- oder 1,5-Alkylengruppe mit jeweils 1 bis 8 C-Atomen  
mit der Maßgabe bedeuten, daß die Summe der C-Atome  
10 von  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  7 bis 14 beträgt und daß nur einer  
der Reste eine Arylgruppe ist, und in der  $\text{R}^3$  für -  
vorzugsweise Wasserstoff - oder eine  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylgruppe  
steht und/oder

15 m) im Falle der Verwendung eines Extraktionsmittels (I)  
die Hydrolyse (a) in Gegenwart des Extraktionsmittels  
vorzunehmen.

Das erfindungsgemäße Verfahren sei anhand der Zeich-  
nungen 1 und 2 erläutert, und zwar zur Veranschaulichung  
20 der durch den Verbund ermöglichten Vorteile jeweils als  
Teil der Gesamtsynthese von Ameisensäure aus Kohlenmonoxid  
und Wasser gemäß den Reaktionen



30 Daß auch die Hilfsstoffe wie Methanol oder das Ex-  
traktionsmittel einem gewissen Verbrauch unterliegen,  
ist selbstverständlich und bedarf deshalb keiner  
näheren Erläuterung.

Zeichnung 1 zeigt das in den Apparaturen H, D1, E, D2 und D3 ausgeübte Verfahren in der allgemeinen Form gemäß den Verfahrensmerkmalen (a) bis (g).

- 5 Das den Hydrolysereaktor H verlassende Gemisch aus Methylformiat (MF), Wasser (W), Ameisensäure (AS) und Methanol (Me) gelangt zunächst in die Destillationskolonne D1, in welcher gemäß Verfahrensschritt (b) Methylformiat und Methanol von der wäßrigen Ameisensäure abdestilliert  
10 werden. Im Verbund der Gesamtsynthese arbeitet man hierbei zweckmäßigerweise so, daß man das Methylformiat, welches nicht vollständig methanolfrei zu sein braucht, über Kopf abzieht und in den Hydrolysereaktor H zurückführt und das Methanol, welches noch etwas Methylformiat  
15 enthalten kann, als höher siedenden Seitenstrom entnimmt und in den Synthesereaktor R zurückführt.

- Das aus Ameisensäure und Wasser bestehende Sumpfprodukt von D1 gelangt in die Flüssig-flüssig-Extraktionskolonne E,  
20 wo es gemäß Verfahrensschritt (c) mittels des Extraktionsmittels (Ex) im Gegenstrom weitgehend vom Wasser befreit wird. In den meisten Fällen sind Wasser und Ameisensäure schwerer als das Extraktionsmittel und die hauptsächlich aus dem Extraktionsmittel, Ameisensäure und Wasser  
25 bestehende Extraktphase, so daß sich daraus die Zugabe- und die Entnahmestellen bei E ergeben. Verhält es sich umgekehrt, wären Zugabe- und Entnahmestellen entsprechend zu vertauschen. Das Wasser, welches E im Normalfall unten verläßt, wird zweckmäßigerweise nach H zurückgeführt,  
30 wogegen die stets noch wasserhaltige Extraktphase in die Destillationskolonne D2 gelangt.

- Das Kopfprodukt dieser Destillation (d), welches hauptsächlich aus Wasser und geringen Anteilen Ameisensäure besteht, wird gemäß Verfahrensschritt (e) dampfförmig nach D1 zurückgeführt, wo es einen Teil oder die Gesamtmenge der dort benötigten Energie liefert. Das aus Ameisensäure und dem Extraktionsmittel bestehende Sumpfprodukt von D2 wird gemäß Verfahrensschritt (f) in D3 in seine Komponenten zerlegt, wonach das Extraktionsmittel gemäß Verfahrensschritt (g) nach E zurückgeführt wird.
- 10 Will man von der besonderen Ausführungsform (m) Gebrauch machen, so führt man einen Teil des Extraktionsmittels in den Hydrolysereaktor H zurück, wie durch die gestrichelt eingezeichnete Leitung veranschaulicht wird. In diesem Fall enthält der Produktstrom von H über D1 nach E zusätzlich das Extraktionsmittel.
- 15 Verringert man die Trennwirkung in D2, so erhält man als Sumpfprodukt von D2 ein wasserhaltiges Gemisch, welches in D3 statt wasserfreier eine entsprechend wasserhaltige Ameisensäure liefert, wie es für viele Zwecke genügt.
- 20 Das für die Hydrolyse benötigte Wasser kann flüssig zurückgeführt werden. Steht jedoch ohnehin Industriedampf zur Verfügung, so setzt man das Wasser vorzugsweise dampfförmig ein, weil dadurch ein Teil des Energiebedarfs gedeckt wird. Beispielsweise kann der Wasserdampf in den Strom D2-D1 aufgenommen und in den unteren Teil von D1 geführt werden.
- 25 Zeichnung 2 veranschaulicht die räumliche Zusammenlegung der in den Destillationskolonnen D1 und D2 vorgenommenen Verfahrensschritte (b) und (d) in eine einzige Gesamtkolonne C gemäß der bevorzugten Ausführungsform (h). Wie man erkennt, besteht der Unterschied gegenüber dem allgemeinen Verfahrensschema lediglich darin, daß die Leitung
- 30  
35



"AS/W, Dampf" von D2 nach D1 entfällt, da D1 und D2 kurzgeschlossen sind. Nähere Erläuterungen zu Zeichnung 2 sind daher entbehrlich.

- 5 Im einzelnen empfehlen sich für die Verfahrensschritte (a) bis (m) sowie deren apparativen Ausgestaltungen die nachstehenden Ausführungsformen.

Verfahrensschritt (a)

10

Die Hydrolyse (a) wird allgemein wie üblich bei 80 bis 150°C vorgenommen. Die speziellen Ausführungsformen (k) und (m) werden weiter unten erläutert.

- 15 Verfahrensschritt (b)

- Die Destillation des Hydrolysegemisches kann prinzipiell unter beliebigem Druck (etwa von 0,5 bis 2 bar), vorgenommen werden, jedoch empfiehlt sich im allgemeinen das
- 20 Arbeiten unter Normaldruck. In diesem Fall beträgt die Temperatur im Kolonnensumpf etwa 110°C und am Kolonnenkopf etwa 30 bis 40°C. Das Hydrolysegemisch wird zweckmäßigerweise im Temperaturbereich von 80 bis 150°C zugegeben, und das Methanol entnimmt man flüssig im
- 25 Bereich von 55 bis 65°C. Eine zufriedenstellende Trennung des Gemisches in Methylformiat und Methanol einerseits und die wässrige Ameisensäure andererseits ist bereits mit 25 theoretischen Böden möglich, wogegen eine höhere Bodenzahl als 60 keine nennenswerten Vorteile mehr
- 30 bringt. Bevorzugt wird eine theoretische Bodenzahl von 35 bis 45. Die Bauart der Kolonne D1 kann beliebig sein, besonders empfehlen sich jedoch Siebboden- oder Füllkörper-Kolonnen, weil deren Fertigung aus korrosionsbeständigen Materialien relativ einfach ist, so daß sie billiger sind
- 35 als Kolonnen sonstiger Bauart.

Das Methanol und das Methylformiat führt man zweckmäßigerweise in den Synthesereaktor R bzw. den Hydrolysereaktor H zurück, jedoch ist dies kein Kriterium des erfindungsgemäßen Verfahrens. Da geringe Mengen Methylformiat bei der Synthese ebenso wenig stören wie geringe Mengen Methanol bei der Hydrolyse, braucht die destillative Trennung von Methylformiat und Methanol nicht vollständig zu sein. Im allgemeinen genügt eine jeweilige Reinheit von 90 Gew.-%.

10

## Verfahrensschritt (c)

Die Flüssig-flüssig-Extraktion der Ameisensäure aus ihrer wäßrigen Lösung mittels eines Extraktionsmittels wird vorzugsweise bei Normaldruck und bei Temperaturen von 60 bis 120, insbesondere 70 bis 90°C nach den hierfür üblichen Techniken im Gegenstrom vorgenommen. Je nach Art des Extraktionsmittels benötigt man in der Regel Trennapparate mit 1 bis 12 theoretischen Trennstufen, wobei im Falle nur einer Trennstufe die Kolonne zu einem Abscheider entartet. In den meisten Fällen erzielt man mit 4 bis 6 theoretischen Trennstufen befriedigende Ergebnisse. Von der Bauart des Trennapparates ist das Verfahren grundsätzlich nicht abhängig, d.h. man kann Siebboden- oder Füllkörperkolonnen mit oder ohne Pulsation verwenden sowie Apparate mit rotierenden Einbauten oder Mixer-Settler-Batterien.

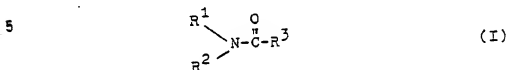
Die Art des Extraktionsmittels ist nicht erfindungskritisch, vielmehr eignen sich alle Flüssigkeiten, in denen sich die Ameisensäure löst und die mit Wasser nicht oder wenig mischbar sind. Diese Voraussetzung allein genügt für technische Zwecke meistens jedoch noch nicht. Verwendet man beispielsweise ein für polare hydrophile Verbindungen schwach affines Extraktionsmittel wie Benzol oder einen chlorierten Kohlenwasserstoff, so enthält die

- Extraktphase zwar wenig Wasser und relativ viel Ameisensäure, absolut jedoch auch nur wenig Ameisensäure. In diesen Falle müsste man also zur Erzielung ausreichender Produktionskapazitäten unverhältnismäßig große Mengen des Extraktionsmittels mit großem apparativem und energetischem Aufwand im Kreise führen.

- Ist andererseits die Affinität des Extraktionsmittels zur Ameisensäure sehr stark, so gelangt wegen der großen Affinität des Wassers zur Ameisensäure meistens auch viel Wasser in die Extraktphase. Hierin liegt ebenfalls ein Nachteil, der jedoch bei dem vorliegenden erfindungsgemäßen Verfahren nicht so stark ins Gewicht fällt. Der wirtschaftliche Kompromiß zwischen den Nachteilen der selektiven, dafür aber kapazitätsarmen Extraktionsmittel und der weniger selektiven, jedoch aufnahmefähigen Extraktionsmittel liegt daher eher auf der Seite der letztgenannten Mittel.

- Die Wirkung der Extraktionsmittel kann auf einem rein physikalischen Lösungsvorgang oder auf einer chemischen Absorption unter Bildung von thermisch leicht zersetzlichen salzartigen Verbindungen oder Wasserstoffbrücken-Addukten beruhen. Trifft letzteres zu, setzt man die Extraktionsmittel vorzugsweise in etwa äquimolaren bis leicht überschüssigen Mengen zur Ameisensäure ein, also im Molverhältnis Ex:AS = 1:1 bis 3:1. Im Falle eines Lösungsvorgangs liegt das Volumenverhältnis Ex:AS im allgemeinen zwischen 2:1 bis 5:1. Für Mischformen zwischen Lösungsextraktion und chemischer Absorption gelten entsprechende Durchschnittswerte zwischen den beiden genannten Bereichen.

Als Extraktionsmittel besonders gut geeignet haben sich die mit einer gewissen chemischen Affinität wirkenden Carbonsäureamide der allgemeinen Formel I



erwiesen, in der die Reste  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Aralkylgruppen oder gemeinsam eine 1,4- oder 1,5-Alkylengruppe mit jeweils 1-3 C-Atomen mit der Maßgabe bedeuten, daß die Summe der C-Atome von  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  7-14 beträgt und das nur einer der Reste eine Arylgruppe ist, und in der  $\text{R}^3$  für - vorzugsweise Wasserstoff - oder eine  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylgruppe steht.

15 Derartige Extraktionsmittel sind vor allem N-Di-n-butylformamid und daneben N-Di-n-butylacetamid, N-Methyl-N-2-heptylformamid, N-n-Butyl-N-2-äthylhexylformamid, N-n-Butyl-N-cyclohexylformamid, N-Äthylformanilid sowie

20 Gemische dieser Verbindungen. Wegen der Möglichkeit der Umamidierung im Falle der Amide höherer Säuren, welche zu einer Freisetzung dieser Säuren durch die Ameisensäure führen kann, sind die Formamide allgemein zu bevorzugen.

25 Weitere geeignete Extraktionsmittel sind u.a. Diisopropyläther, Methylisobutylketon, Äthylacetat, Tributylphosphat und Butandiolformiat.

Als Raffinatphase erhält man in allen Fällen fast ausschließlich Wasser und daneben etwas Ameisensäure und geringe Mengen des Extraktionsmittels. Die Begleitstoffe stören jedoch nicht, da sie im Verfahrenskreislauf wieder in die Extraktionsstufe zurückgelangen.

Die Extraktphase besteht hauptsächlich aus nahezu der gesamten Ameisensäure, nahezu dem gesamten Extraktionsmittel und etwa 30 bis 60 Gew.-% Wasser, bezogen auf die Ameisensäure.

5

#### Verfahrensschritt (d)

Die aus E stammende Extraktphase wird in der Kolonne D2 destillativ in eine Flüssigphase, die aus der Ameisensäure, dem Extraktionsmittel und gegebenenfalls - sofern man eine wasserhaltige Ameisensäure gewinnen will - Wasser besteht, sowie in eine Dampfphase aus Wasser und geringen Mengen Ameisensäure zerlegt. Da hier ein Extraktionsmittel zugegen ist, welches die neben dem Wasser z.T. ebenfalls verdampfende Ameisensäure in die Flüssigphase aufnimmt, kann der Verfahrensschritt (d) auch als Extraktivdestillation bezeichnet werden.

20

Die Sumpftemperatur bei dieser Destillation beträgt vorzugsweise 140 bis 180°C. Ein vollständiger Trenneffekt, bei dem also kein Wasser in den Sumpf gelangt, wird ab 5 theoretischen Böden erzielt. Für den Fall der Gewinnung einer 90 gew.-%igen wässrigen Ameisensäure sind allerdings ebenfalls noch 5 theoretische Böden erforderlich und erst bei noch geringeren Konzentrationen kommt man mit 4 bis 3 Böden aus. Wie bei der Kolonne D1 kommt es auf die Bauart der Kolonne D2 nicht an, so daß hier das gleiche gilt wie für die Kolonne D1.

30

#### Verfahrensschritt (e)

Die Rückführung des Ameisensäuren-Wassergemisches von D2 nach D1 in Dampfform ist ein für die Erfindung besonders wesentliches Merkmal. Im Vergleich zu den vorbekannten Verfahren bedeutet es, daß unabhängig von der Gesamt-

35

- Wassermenge nur diejenige Menge des Wassers verdampft zu werden braucht, die bei der Extraktion in die Extraktphase gelangt und daß die Verdampfungsenergie unmittelbar in D1 wieder nutzbar gemacht werden kann. Da diese Energie  
5 ohnehin aufgewendet werden müßte, verläuft die Extraktivdestillation in D2 weitgehend energiefrei.

- Gegüber herkömmlichen Verfahrensweisen beträgt die Energieersparnis mindestens 5 Gigajoule pro t reiner  
10 Ameisensäure.

#### Verfahrensschritte (f) und (g)

- Diese Verfahrensschritte entsprechen der üblichen Technik und tragen somit zum Wesen der Erfindung nichts bei. Ihre  
15 gesonderte Erwähnung diene lediglich zur Vervollständigung der erfindungsgemäßen Lehre. Es sei lediglich angemerkt, daß man die Kolonne D3 zweckmäßigerweise unter vermindertem Druck und entsprechend niedrigen Kopftemperaturen - etwa 50 bis 300 mbar und 30 bis 60°C - betreibt,  
20 damit die Ameisensäure sich nicht zersetzt.

#### Verfahrensmerkmal (h)

- Diese erfinderische Ausgestaltung des Verfahrens entspricht den Schritten (b) und (d), wenn man die Kolonnen D1 und D2 übereinander zu einer Gesamtkolonne G anordnet und somit unter Wegfall der Leitung D2-D1 kurzschließt. Die Vorteile dieser besonders eleganten  
30 Verfahrensauslegung, für welche im übrigen die Angaben zu den Verfahrensschritten (b) und (d) gelten, liegen auf der Hand, so daß nähere Erläuterungen sich hierzu erübrigen.

## Verfahrensmerkmal (i)

- Hier handelt es sich ebenfalls um eine erfinderische Ausführungsform, die den Zweck hat, mit dem ohnehin für
- 5 die Hydrolyse benötigten Wasser gleichzeitig noch Wärmeenergie in Form von Dampf in das Verfahren einzuführen, sofern Industriedampf zur Verfügung steht. Trifft letzteres nicht zu, so kann man das Frischwasser an praktisch beliebiger Stelle auch flüssig in den Hydrolysereaktor ein-
- 10 bringen.

## Verfahrensmerkmal (k)

- Diese Verfahrensweise ist von besonderem erfinderischem
- 15 Rang, denn es ist nun in Kombination mit den übrigen Verfahrensmerkmalen wirtschaftlich möglich, von solchen Hydrolysegenischen auszugehen, die ihrerseits aus Methylformiat und molar überschüssigen Mengen Wasser hergestellt wurden. Hierdurch wird das Gleichgewicht
- 20 zugunsten der Ameisensäure verschoben, so daß sich der Destillationsaufwand für das nicht umgesetzte Methylformiat ermäßigt und die Kapazität der Ameisensäuregewinnung erhöht wird. Durch die größeren Wassermengen werden allenfalls größere Apparaturen erforderlich,
- 25 jedoch wird der Energieverbrauch praktisch nicht erhöht, weil das zusätzliche Wasser nicht verdampft zu werden braucht, da es im Flüssigkreislauf bleibt.

## Verfahrensmerkmal (l)

- 30 Dieses Merkmal betrifft die besonders gute Eignung der Extraktionsmittel (I), vor allem die des Di-n-butylformamid. Nähere Erläuterungen siehe unter Merkmal (c).

## Verfahrensmerkmal (m)

- Es wurde gefunden, daß sich das Gleichgewicht im Hydrolyseschritt (a) zugunsten der Ameisensäure verschieben läßt, wenn man die Hydrolyse in Gegenwart eines der Extraktionsmittel (I), darunter besonders von N-Di-n-butylformamid, vornimmt. Vorzugsweise setzt man hierbei 0,5 bis 2 mol (I) pro Mol Methylformiat ein. Die bevorzugte Wassermenge beträgt in diesem Falle 0,5 bis 2 mol pro Mol Methylformiat. Bei dieser Verfahrensweise läßt sich somit die Wassermenge im Wasserkreislauf erheblich verringern. Hierdurch erhöht sich der Wirkungsgrad bei der Extraktion, so daß man besonders in diesem Fall bereits mit einer Trennstufe auskommt, d.h. daß ein einfacher Abscheider als Trennapparat genügt. Da man deswegen weniger Extraktionsmittel für die Extraktion benötigt, empfiehlt sich hier vor allem die Verfahrensweise (h), denn hierdurch gelangt nur soviel Extraktionsmittel von D3 und E1 wie man zur Extraktion benötigt. Bei der Grundverfahrensweise, die statt des kon-
- 20 tiniierten Schrittes (h) die Einzelschritte (b) und (d) umfaßt, gelangt hingegen die Gesamtmenge des Extraktionsmittels nach E, weswegen E entsprechend größer dimensioniert werden muß. Energetisch geben sich hierdurch aber keine Nachteile.
- 25 Sieht man von verfahrenstechnisch bedingten geringen Verlusten an Einsatz- und Hilfsstoffen ab, braucht man bei der Ameisensäure-Gesamtsynthese nur von Wasser und Kohlenmonoxid auszugehen. Durch geringfügige Abänderung
- 30 der Verfahrensbedingungen lassen sich in einundderselben Anlage alle technisch gebräuchlichen Ameisensäurequalitäten von etwa 75 gew-%iger bis praktisch 100 %iger Säure herstellen.



Beispiel 1

Dieses Beispiel wurde in einer Versuchsanordnung gemäß Zeichnung 2, also nach der bevorzugten Verfahrensweise mit dem Merkmal (h) vorgenommen.

Einer Gesamtkolonne G von 5 cm Innendurchmesser, 5 m Höhe und 80 Glockenböden wurden auf Höhe des 35. Bodens (von unten gezählt) bei 120°C stündlich 1734 g eines bei 120°C gewonnenen Hydrolysegemisches aus 16,8 Gew.-% Ameisensäure, 16,4 Gew.-% Methylformiat, 12,3 Gew.-% Methanol und 54,2 Gew.-% Wasser zugeführt. Dies entspricht einem ursprünglichen Methylformiat/Wasser-Verhältnis von 1:5,3 bei der Hydrolyse.

Auf Höhe des 70. Bodens wurden im stationären Betrieb bei 60°C stündlich 167 g Methanol und 25 g Methylformiat flüssig abgezogen, und dem Kolonnenkopf wurden bei 34°C stündlich 313 g Methylformiat und 17 g Methanol entnommen. Die Methylformiatfraktion wurde in den Hydrolysereaktor H geleitet und die Methanolfraction in den Synthesereaktor R. Auf Höhe des 21. Bodens wurden bei 104°C stündlich 1528 g eines Gemisches aus 268 g Ameisensäure, 28 g N-Di-n-butylformamid und 1232 g Wasser entnommen, welches von oben in eine mit 3 mm-Glasringen gefüllte Pulsationsextraktionskolonne E von 3 m Höhe und 3 cm lichter Weite gegeben wurde. Diese Kolonne hatte 6 theoretische Böden. Im Gegenstrom wurden stündlich 1267 g N-Di-n-butylformamid zugegeben, das sind 1,54 mol pro Mol Ameisensäure.

Als Extraktphase fiel stündlich ein Gemisch aus 1306 g des Extraktionsmittels, 266 g Ameisensäure und 180 g Wasser an, welches auf Höhe des 20. Bodens zusammen mit 106 g Frischwasser in die Kolonne G geleitet wurde.

Die aus 1052 g Wasser, 6 g Ameisensäure und 5 g des Extraktionsmittels bestehende stündlich anfallende Raffinatphase von E wurde in den Hydrolysereaktor H zurückgeführt.

5

Vom Sumpf der Kolonne G wurde stündlich bei 170°C ein Gemisch aus 248 g Ameisensäure, 10 g Wasser und 1283 g des Extraktionsmittels entnommen, welches auf den 10. Boden einer Glockenbodenkolonne D3 mit 30 Böden, 2,5 m Höhe und 5 cm Innendurchmesser aufgegeben wurde.

10

Die Destillation bei 93 mbar Kopfdruck und einem Rücklaufverhältnis von 1,5 lieferte stündlich 255 g 96 gew.-%ige Ameisensäure. Das noch geringe Mengen Wasser enthaltende Extraktionsmittel wurde in die Extraktionskolonne zurückgeführt.

15

### Beispiel 2

Diese Verfahrensweise glich im Prinzip derjenigen von Beispiel 1, jedoch mit dem wesentlichen Unterschied, daß die Hydrolyse des Methylformiats bei 140°C in Gegenwart von N-Di-n-butylformamid vorgenommen wurde, wodurch sich zur Erzielung der gleichen Ameisensäureausbeute die Mengen der Komponenten in Produktströmen änderten. Die Menge des Hydrolysegemisches betrug in diesem Falle stündlich 2017 g, wobei 12,6 Gew.-% auf das Methylformiat, 9,3 Gew.-% auf das Methanol, 15,3 Gew.-% auf das Wasser und 43,5 Gew.-% auf das Extraktionsmittel entfielen.

25

30

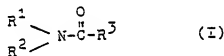
Zur Extraktion wurden in diesem Falle stündlich nur 367 g des Extraktionsmittels benötigt. Wie in Beispiel 1 fielen stündlich 245 g 96 gew.-%ige Ameisensäure an.

35

Patentansprüche

1. Verfahren zur Gewinnung von wasserfreier oder weit-  
gehend wasserfreier Ameisensäure durch Hydrolyse von  
5 Methylformiat, dadurch gekennzeichnet, daß man
- a) Methylformiat der Hydrolyse unterwirft,
- 10 b) vom erhaltenen Hydrolysegemisch das Methanol sowie  
das überschüssige Methylformiat abdestilliert,
- c) das aus Ameisensäure und Wasser bestehende Sumpf-  
produkt der Destillation (b) in einer Flüssig-  
flüssig-Extraktion mit einem hauptsächlich die  
15 Ameisensäure aufnehmendem Extraktionsmittel  
extrahiert,
- d) die hierbei erhaltene, aus Ameisensäure, dem  
20 Extraktionsmittel und einem Teil des Wassers be-  
stehende Extraktphase einer Destillation unter-  
wirft,
- e) das bei dieser Destillation erhältliche, aus der  
25 Gesamtmenge oder einer Teilmenge des in die  
Destillation eingeführten Wassers und einem Teil  
der Ameisensäure bestehende Kopfprodukt dampf-  
förmig in den unteren Teil der Destillationsko-  
lonne der Stufe (b) zurückführt,
- 30 f) das aus dem Extraktionsmittel, gegebenenfalls  
einer Teilmenge des Wassers und den Großteil der  
Ameisensäure bestehende Sumpfprodukt der Destilla-  
tionsstufe (d) destillativ in wasserfreie bzw. weit-  
gehend wasserfreie Ameisensäure und das Extraktions-  
35 mittel auftrennt und

- g) das die Stufe (f) verlassende Extraktionsmittel  
in den Verfahrensgang zurückführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
5 daß man die Destillationsschritte (b) und (d) in  
einer einzigen Kolonne vornimmt, welche die Funktionen  
der Kolonnen dieser Schritte erfüllt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
10 daß man das für die Hydrolyse benötigte Wasser dampf-  
förmig in den unteren Teil der Kolonne des Schrittes (b)  
einbringt.
4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet,  
15 daß man das für die Hydrolyse benötigte Wasser dampf-  
förmig in den mittleren Teil der Kolonne einbringt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch  
gekennzeichnet, daß man bei der Hydrolyse (a) Methyl-  
20 formiat und Wasser im Molverhältnis 1:2 bis 1:10  
einsetzt.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch  
gekennzeichnet, daß man als Extraktionsmittel ein  
25 Carbonsäureamid der allgemeinen Formel I



- 30 verwendet, in der die Reste  $R^1$  und  $R^2$  Alkyl-, Cyclo-  
alkyl-, Aryl- oder Aralkylgruppen oder gemeinsam eine  
1,4- oder 1,5-Alkylengruppe mit jeweils 1 bis 8 C-Atomen  
mit der Maßgabe bedeuten, daß die Summe der C-Atome  
35 von  $R^1$  und  $R^2$  7 bis 14 beträgt und daß nur einer der  
Reste eine Arylgruppe ist, und in der  $R^3$  für - vorzugs-

weise Wasserstoff - oder eine  $C_1-C_4$ -Alkylgruppe steht.

- 5 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man im Falle der Verwendung eines Extraktionsmittels (I) die Hydrolyse (a) in Gegenwart des Extraktionsmittels vornimmt.

10 Zeichn.

15

20

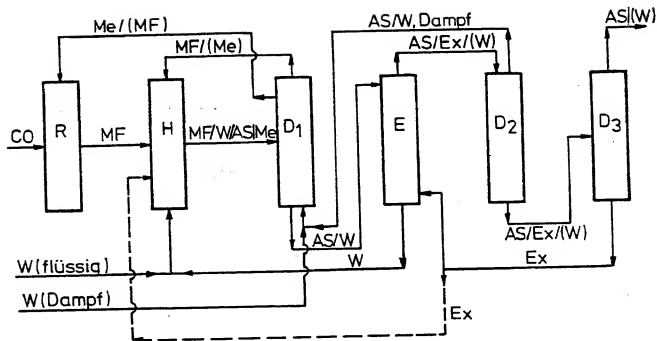
25

30

35

1/2

FIG.1

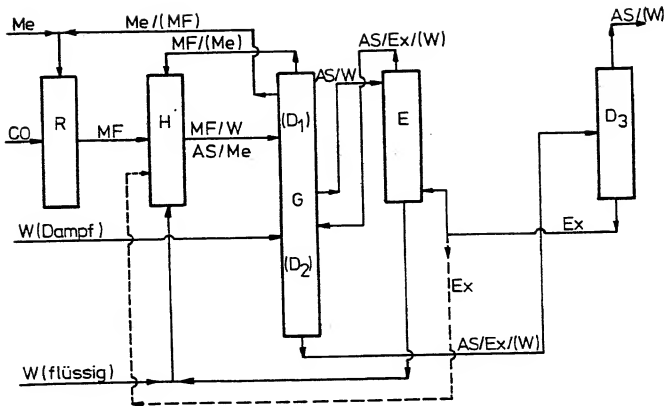


Me = Methanol  
 MF = Methylformiat  
 AS = Ameisensäure  
 W = Wasser  
 Ex = Extraktionsmittel  
 ( ) = geringere Mengen

0017866

$\frac{2}{2}$

FIG.2





Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

00178866

EP 80101788.0

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
D	<u>DE - A1 - 2 545 658</u> (BASF) + Ansprüche; Beispiele 1,3 + --	1,6	C 07 C 53/02 C 07 C 27/02
	<u>US - A - 2 160 064</u> (EVERSOLE) + Ansprüche; Seite 1, rechte Spalte + ----	1,5	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
			C 07 C 53/00 C 07 C 51/00 C 07 C 27/00
			KATEGORIE DER GENANNTE DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 08-07-1980	Prüfer KÖRBER



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**